

DERWENT-ACC-NO: 2001-229009

DERWENT-WEEK: 200124

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fluorescent material manufacture for plasma display panel involves synthesizing grains, measuring mean particle diameter by air permeability and Coulter counter, then pulverizing particles not lying within preset range

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK[MATU]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0161386 (June 8, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PUB-DATE          | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC       |
|-----------------|-------------------|----------|-------|----------------|
| JP 2000345148 A | December 12, 2000 | N/A      | 009   | C09K<br>011/08 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE    |
|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| JP2000345148A | N/A             | 1999JP-0161386 | June 8, 1999 |

INT-CL (IPC): C09K011/08, C09K011/59, C09K011/64, C09K011/78,  
H01J009/227, H01J011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000345148A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Coarse fluorescent grains are synthesized and the mean particle diameter of the grains is measured sequentially by air permeability method and Coulter counter method. When the measured mean particle diameter by counter method does not lie in a range of less than 1.5 increment than that measured by the air permeability process, the particles are subjected to pulverization.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (i) fluorescent material;
- (ii) fluorescent film comprising fluorescent material molded and baked; and
- (iii) plasma display panel comprising an electrode and a multicolored fluorescent layer distributed between a pair of parallel plates and discharge gas sealed in a discharge space.

USE - Plasma display panel.

ADVANTAGE - Fine fluorescent material of uniform particle size having efficient luminosity is obtained resulting in a plasma display panel having excellent brightness. Mean particle diameter of the fluorescent diameter is adjusted to single crystal particle. Crystallinity, filling factor, light emissivity and reflective efficiency is improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: FLUORESCENT MATERIAL MANUFACTURE PLASMA DISPLAY  
PANEL GRAIN

MEASURE MEAN PARTICLE DIAMETER AIR PERMEABLE COULTER  
COUNTER  
PARTICLE LIE PRESET RANGE

DERWENT-CLASS: L03 V05

CPI-CODES: L03-C02B; L03-G05B;

EPI-CODES: V05-A01; V05-M01A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-068617

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-163016

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-345148

(P2000-345148A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000. 12. 12)

| (51)IntCL'     | 識別記号  | F I           | テレコード(参考)       |
|----------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 9 K        | 11/08 | C 0 9 K 11/08 | A 4 H 0 0 1     |
| 11/59          | C P R | 11/59         | C P R 5 C 0 2 8 |
| 11/64          | C P M | 11/64         | C P M 5 C 0 4 0 |
| 11/78          | C P K | 11/78         | C P K           |
| H 0 1 J        | 9/227 | H 0 1 J 9/227 | E               |
| 審査請求 有 請求項の数14 |       | O L (全 9 頁)   | 最終頁に統く          |

(21)出願番号 特願平11-161386

(22)出願日 平成11年6月8日(1999. 6. 8)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地(72)発明者 加道 博行  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内(72)発明者 宮下 加奈子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内(74)代理人 100090446  
弁理士 中島 司朗 (外1名)

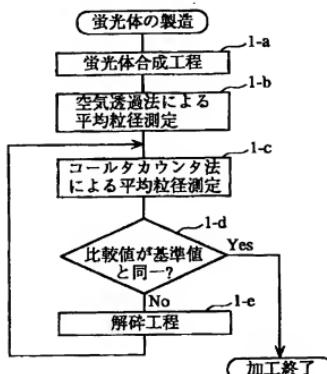
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル、螢光体および螢光体膜ならびに螢光体の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 セル構成がハイビジョン並に細かいPDPに使用した場合などでも、良好なバネル輝度を得ることが可能な螢光体とその製造方法、ならびに当該螢光体を用いたPDPを提供する。

【解決手段】 粗粒子状態で得られる螢光体中の凝聚粒子を粉碎加工し、コールターカウンタ法と空気透過法による各粒径の測定値を比較しながら、前記螢光体の平均粒径を一次粒子(単結晶粒子)の平均粒径に近づける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗粒子状態の蛍光体を合成する合成ステップと、合成した粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を空気透過法にて測定する第一の測定ステップと、合成した粗粒子状態の蛍光体の平均粒径をコールタカウンタ法にて測定する第二の測定ステップと、前記第二の測定ステップにおける測定値が、前記第一の測定ステップにおける測定値に対して同値以上1.5倍以内の範囲に収まらない場合に、第二の測定ステップ後に前記範囲に収まるように粗粒子状態の蛍光体を解碎する解碎ステップとを経ることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記解碎ステップ後にアニール処理ステップを経ることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】 蛍光体粒子からなり、コールタカウンタ法によって測定した平均粒径が空気透過法によって測定した平均粒径に対して同値以上1.5倍以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 蛍光体粒子からなり、コールタカウンタ法によって測定した平均粒径が空気透過法によって測定した平均粒径に対して同値以上1.2倍以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】 蛍光体粒子からなり、コールタカウンタ法によって測定した平均粒径が空気透過法によって測定した平均粒径に対して同値以上1.1倍以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項6】 蛍光体粒子からなり、コールタカウンタ法によって測定した平均粒径が空気透過法によって測定した平均粒径に対して同値以上1.1倍未満であることを特徴とする蛍光体。

【請求項7】 前記空気透過法による平均粒径の測定値が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項8】 前記空気透過法による平均粒径の測定値が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項9】 前記空気透過法による平均粒径の測定値が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項10】 真空紫外線で励起され、可視光波長で蛍光発光することを特徴とする請求項3～9のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項11】 前記蛍光体は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ のいずれかであることを特徴とする請求項10に記載の蛍光体。

【請求項12】 球状粒子の形状を有することを特徴とする請求項10または11に記載の蛍光体。

【請求項13】 請求項10～12のいずれかに記載の蛍光体を膜状に形成し、焼成して得たことを特徴とする蛍光体膜。

【請求項14】 一对の平行に配されたブレードの間に、電極および複数色の蛍光体層が配置され、放電ガスが封入された放電空間が形成されたプラズマディスプレイパネルであって、前記蛍光体層が請求項13に記載の蛍光体膜で構成されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光体とその製造方法、および当該蛍光体を用いたプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】 蛍光体を用いてカラー表示するディスプレイデバイスでは、一般に赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の3色にそれぞれ蛍光発光する各蛍光体をディスプレイ面にマトリクス状またはストライプ状に塗布し、特定の位置の蛍光体に電子線または紫外線を照射して所望の表示を行なうようになっている。

【0003】 このようなディスプレイデバイスで用いられる蛍光体は、例えば以下の方法で製造される。すなわち青色蛍光体( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ )は、まず、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、酸化アルミニウム( $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ )を $\text{Ba}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ の原子比で1対1対10になるように配合する。次にこの混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を添加する。そして、適量のフラックス( $\text{Al}_1\text{F}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ )と共にポールミルで混合し、1400°C～1650°Cで所定時間(例えば、0.5時間)、還元雰囲気( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ )で焼成する。

【0004】 赤色蛍光体( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ )は、水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ とホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )を $\text{Y}$ 、 $\text{B}$ の原子比が1対1になるように配合する。次に、この混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を添加し、適量のフラックスと共にポールミルで混合し、空気中1200°C～1450°Cで所定時間(例えば1時間)焼成する。

【0005】 緑色蛍光体( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ )は、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ の原子比が2対1になるように配合する。次に、この混合物に所定量の酸化マンガン( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )を添加し、ポールミルで混合後、空気中1200°C～1350°Cで所定時間(例えば0.5時間)焼成する。こうして焼成を行った後に前記混合物をほぐす(解碎する)と蛍光体が得られる。

【0006】 以上のように作製される蛍光体を用いるディスプレイデバイスとしては、従来よりCRTが広く使用されているが、近年ではハイビジョンをはじめとする

3

高品位、大画面のディスプレイデバイスへの期待が高りつつある中で、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と称す）が注目されている。PDPは、2枚のガラス板を対向させ、その間に複数の隔壁（リブ）をストライプ状に形成し、隔壁間にRGB各色ごとに蛍光体を塗布して気密接着し、隔壁とガラス板の間に放電空間に封入した放電ガスの発生する紫外線（UV）により放電して蛍光発光させるものである。

【0007】このような構造を有するPDPは大画面の実現が比較的容易であり、すでに50インチクラスの製品が開発されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところでPDPは、放電空間で発生する紫外線の強度が放電空間の大きさに比例する性質がある。近年より期待されているフルスペックの4.2インチハイビジョンテレビでは画素数が1920×1125、セルピッチが0.15mm×0.48mmで1セル面積が0.072mm<sup>2</sup>の細かさになるが、このスペックのPDPを従来のセル構成で作製すると、上記性質より紫外線の強度が下がり、蛍光体の蛍光発光も弱くなつて、パネル発光効率が0.15～0.171m/W程度と、NTSC方式のPDPに比べて1/7～1/8程度に低下してしまうのが想される。

【0009】のことから、PDPハイビジョンのような微細セルを作製するにあたつては、従来のPDPよりも難度を大幅に向上させなければならぬ。これを実現するためには、蛍光体層中の蛍光体粒子の充填率を上げ、紫外線による螢光発光を有効にパネルの全面から取り出すようにするといった対策が考案される。しかしながら一般に、上記作製方法により作製された蛍光体は、ほぼ単結晶からなる粒子（以下、一次粒子という）が単独で存在しているものと、数個以上の一次粒子が凝集してなる粒子（以下、二次粒子という）が存在しているものが混在した粒子群（以下、粗粒子という）の状態で得られる。図3は、この粗粒子状態の蛍光体の様子を示す図である。

【0010】当図3に示すように、粗粒子状態の蛍光体には凝集粒子である二次粒子が存在し、非常に様々な粒径の蛍光体が含まれる。したがって粗粒子状態の蛍光体でPDPの蛍光体層を形成すると、蛍光体層中に間隙が生じて充填率が優れにくい問題がある。蛍光体層中に間隙があると、蛍光発光が蛍光体層の内部で乱反射するなど、発光効率に悪影響を及ぼす原因になる。

【0011】これらの問題に対し、従来から蛍光体を粉碎処理する方法が考案されているが、蛍光体層の充填率は改善されるものの、どうしても過度に粉碎されて蛍光体の結晶性が損なわれる傾向があるため、この方法で発光効率を向上させることは難しく、逆に発光効率を低下させる場合がある。このように現在では、特にPDPに使用する蛍光体において、そのセル構成がハイビジョン

並に細くなる場合などに、蛍光体層の充填率を良好にしつつ、優れたパネル輝度を実現できる蛍光体を得ることは難しいとされている。

【0012】本発明はこのような課題を鑑みて為されたものであつて、その目的は、セル構成がハイビジョン並に細かいPDPに使用した場合などでも、良好なパネル輝度を得ること可能な蛍光体とその製造方法、ならびに当該蛍光体を用いたPDPを提供することにある。

#### 【0013】

10 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために発明者らは観察検討した結果、蛍光体において二次粒子の凝集度合いを小さくすることによって、発光効率を確実に向かへることを見出した。これには具体的に、粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を空気透過法で測定すると、当該粗粒子状態の蛍光体中の一次粒子の平均粒径にはほぼ近い値が得られることを利用する。本発明では、この空気透過法による粗粒子状態の蛍光体の平均粒径の測定値を一次粒子の平均粒径と見なしたものとした。

【0014】一方、同蛍光体についてコールタカウンタ法を適用し、粗粒子状態の蛍光体としての平均粒径が得られることを確認した。このように上記2種類の測定方法によって、測定される値の大小対象を区別できる理由については詳細を後述するが、大まかには測定対象物に対して空気透過法が比表面積、コールタカウンタ法が体積にそれぞれ基づいて粒径を測定することに起因している。

【0015】そこで本発明は、合成後の粗粒子状態の蛍光体に解碎工程を行い、しかも解碎処理の程度を一次粒子の平均粒径とはほぼ同値、もしくはその一定レベル近くまで行うことで、本来の結晶性を保持しつつ、各蛍光体粒子同士の粒径のばらつきが小さくなるように平均粒径を調整した蛍光体とした。具体的には後に実験結果より、粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を、一次粒子の平均粒径と同値以上1.5倍以内に調整すると望ましいことがわかった。なお、ここでいう「解碎」とは「ほぐす」ことであり、負荷をかけた「粉砕」することではない。

【0016】このように本発明では、解碎工程によって蛍光体の粒径のばらつきを抑制するように調整するので、この製造方法より作製した蛍光体をPDPなどの蛍光体層に利用すると、その充填率が従来より向上される。また、解碎工程では一次粒子の平均粒径を基準に粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を調整していくので、従来のように過度に蛍光体を破壊し、結晶性が失われるのが回避される。したがって、粒径の均一化発光効率のよい蛍光体が得られるので、これを蛍光体層に用いたPDPでは優れたパネル輝度が得られることとなる。

【0017】また、一次粒子の平均粒径は温度条件の加減などの公知の方法で、蛍光体の合成時に小さくなるように調節できるため、これに本発明の効果を合わせるとハイビジョンなどの微細セル構造を有するPDPでも良

好な輝度を得ることが可能である。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】(実施の形態1)

<蛍光体の製造方法>以下、本実施の形態1の蛍光体の製造方法を説明する。本実施の形態1では、一般的にPDPの蛍光体層に使用されている次の蛍光体材料を用いる。なお、当然ながら本発明はこれらの組成の蛍光体材料に限定するものではない。

#### 【0019】

青色蛍光体: BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu

緑色蛍光体: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Mn

赤色蛍光体: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu

ここで図1は、本実施の形態1の蛍光体の製造工程のフロー図である。当図1にて各製造工程を説明する。

#### 【0020】1-a. 蛍光体合成工程

青色蛍光体(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu)は、炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)、炭酸マグネシウム(MgCO<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をBa、Mg、Alの原子比が1:1:10になるように混合する。次に、この混合物に所定量の酸化ユロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加し、適量のフランクス(媒溶剤、A1F<sub>3</sub>)と共にポーリミルで混合する。そして1300°C～1800°Cで所定時間(例えば0.5時間)、還元雰囲気(H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>)で加熱する。

【0021】赤色蛍光体(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu)は、水酸化イットリウムY(OH)<sub>3</sub>とホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)をYとBの原子比が1:1になるように配合する。次に、この混合物に所定量の酸化ユロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加し、適量のフランクスと共にポーリミルで混合する。そして空気中1200°C～1700°Cで所定時間(例えば1時間)加熱する。

【0022】緑色蛍光体(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Mn)は、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)をZn、Siの原子比が2:1になるように配合する。次に、この混合物に所定量の酸化マンガン(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加し、ポーリミルで混合する。そして空気中1000°C～1500°Cで所定時間(例えば0.5時間)加熱する。上記加熱により、蛍光体が形成される。これらの合成後の蛍光体粒子は軽度に凝結しているため、後述の解碎工程1-eに先立って、結晶性が損なわれない程度に超音波発生器などではぐす(解碎する)。そして前記図3に示した粗粒子状態の蛍光体を得る。

【0023】なお、上記合成により得られる蛍光体中の一次粒子の粒径は、温度条件や加熱時間によって調整可能であることが知られている。ここでは、各蛍光体の一次粒子が約3μmの平均粒径になるように設定する例を示した。このため、他の蛍光体材料を使用する場合には、適宜温度条件、加熱時間などを変更し、一次粒子の粒径を調整する必要がある。

#### 【0024】1-b. 空気透過法による平均粒径の測定

次に、得られた粗粒子状態の蛍光体について空気透過法により平均粒径を測定する。ここで、粗粒子状態の蛍光体を空気透過法により測定すると、当該粗粒子中に含まれる一次粒子の平均粒径が測定できることが発明者らによって明らかにされている。これは、具体的には空気透過法が測定対象となる粒子の比表面積に基づいた測定方法であるため、粒径の異なる複数の粒子が凝聚した粗粒子を測定した場合でも、その比表面積(表面積/体積)は各粒子の比表面積の平均値と近い値となり、これから算出される粒径も一次粒子の平均粒径と近い値となる。

【0025】このようにしてRGB各色の粗粒子状態の蛍光体について測定を行い、当該粗粒子中に含まれる一次粒子の平均粒径が約3μmであることを確認した。

#### 1-c. コールタカウンタ法による平均粒径の測定

1-bの測定に続き、ここでは同様の粗粒子状態の蛍光体について、コールタカウンタ法により平均粒径を測定する。ここで、粗粒子状態の蛍光体をコールタカウンタ法により測定すると、粗粒子全体としての蛍光体粒子の平均粒径が測定できることが発明者らによって明らかにされている。これは、具体的にはコールタカウンタ法が測定対象となる粒子の体積に基づいた測定方法であるため、粒径の異なる複数の粒子が凝聚した粗粒子を測定した場合、測定される体積は一次粒子の体積の総和となり、これから算出される粒径は粗粒子の粒径に近い値となる。

【0026】このようにしてRGB各色の粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を測定し、当該蛍光体の粗粒子全体としての平均粒径約6μmであることを確認した。

#### 1-d. 測定値比較

30 次に、1-bおよび1-cで得られた一次粒子の平均粒径と粗粒子の平均粒径の比を算出し、その比の値を基準値と比較する。ここでは一例として基準値に1.2といふ数値を用い、一次粒子の平均粒径に対する粗粒子の平均粒径の比を比較とし、これが1以上1.2倍(小数点以下第2位を四捨五入して1.2倍となる値)であるか否かを判断する。このように判断を行う理由と目的は以下の通りである。

【0027】すなわち前述したように、ハイビジョン並の微細セル構造を持つPDPなどでも良好なパネル輝度を得るために、その対策の一つとして蛍光体層に用いる蛍光体粒子の充電率を高めることが考えられる。これには蛍光体粒子の粒径をばらつきを抑制するような調整加工が必要であるが、この加工時に蛍光体粒子への負荷が過度にかかると、蛍光体粒子の結晶性が損なわれ、十分な発光効率が得られないことになる。

【0028】本実施の形態1ではこの問題を十分踏まえ、解碎工程と蛍光体粒子の平均粒径の確認を繰り返し、最初は粗粒子状態であった蛍光体について、その平均粒径を一次粒子の平均粒径と同等、またはそれに一定レベルまで近づけることにより、結晶性を保つつ良好

に粒径の塗った蛍光体を作製することを特徴とする。つまり1-dの測定値比較というステップは、一次粒子の平均粒径に対して現在の粗粒子状態の蛍光体の平均粒径がどれだけずれているか、またそれによりどれだけの度合いで解剖処理すればよいかを判断するステップである。ここで、前記「ほぼ1.2倍の比」という数値は、後述の実験より近道であると分かった値の一例であり、適時他の数値に変更してもよい（この場合、1.0以上1.5以内の数値範囲から選択することになる）。

【0029】いま、一次粒子の平均粒径が約3μm、粗粒子の平均粒径が約6μmであるから、「粗粒子の平均粒径×一次粒子の平均粒径」の比は2である。従って、この比の値が小数以下第2位を四捨五入して1.2になると、粗粒子状態の蛍光体に解剖工程を行う必要があると判断する。

#### 1-a. 解剖工程

次に、上記1-aの判断に従い、粗粒子状態の蛍光体に解剖工程を行う。これにはボルミルを用いてもよいが、強度の調整が難しい場合もあり、粗粒子状態の蛍光体中に含まれる一次粒子の結晶性をより良好に維持するためにも超音波発生器などを用いるといよ。

【0030】当該1-eの解剖工程が一旦終了したら、図1のフロー図に示すように、再びプロセスを1-cに戻し、ゴールターカウンタ法により蛍光体の平均粒径を測定する。そして1-dに至り、一次粒子の平均粒径に対する粗粒子の平均粒径の比の値（比較値）を算出して、それを基準値（1.2倍）と比較する。比較値と基準値が同一になれば、当該蛍光体の製造工程を終了し、そうでなければ1-c→1-d→1-e→1-cのサイクルを繰り返す。

【0031】一次粒子の平均粒径は本来、一次粒子と二次粒子とかなる粗粒子の平均粒径よりも小さいことが自明であるため、このような製造工程により、図4に示すように次に平均粒径が一次粒子と同一、もしくはそれに一定レベルまで近い（ここでは最終的に前記比の値が1.2倍）の蛍光体粒子が得られることとなる。なお、蛍光体の合成工程としては上記した1-aの方法に限らず、例えば公知のソルゲル法などによる合成工程であってよい。

【0032】また、蛍光体合成工程1-a後、もしくは1-d後の蛍光体の加工終了後に、当該1-aとほぼ同様、もしくは若干の低温度にしつつ、短時間の条件で加熱処理を行うと、蛍光体粒子の表面に存在する微少な結晶の欠陥部位が補修されるので望ましい（ここで、実際の蛍光体粒子の表面の状況はTEM等で確認できる）。

【0033】<上記蛍光体を用いたPDP>次に、上記方法により製造した蛍光体を用いたPDPの構成について説明する。図2は、当該PDPの主要構成を示す部分的な断面斜視図である。図中、z方向がPDPの厚み方向、x・y平面がPDP面に平行な平面に相当する。当図

に示すように、本PDPは交換面放電型PDPであつて、互いに正面を対向させて配設されたフロントパネル10およびバックパネル20から構成される。

【0034】フロントパネル10の基板となるフロントパネルガラス11には、その片面に一对の表示電極12、13（X電極12、Y電極13）がx方向に沿って配設され、一对の表示電極12、13との間に面放電を行なうようになっている。表示電極12、13を配設したフロントパネルガラス21には、当該ガラス11の片面にわたって誘電体層14がコートされ、さらに誘電体層14には保護層15がコートされている。

【0035】バックパネル20の基板となるバックパネルガラス21には、その片面に複数のアドレス電極23がy方向を長手方向として一定間隔でストライプ状に並設され、このアドレス電極23を内包するようにバックパネルガラス21の全面にわたって誘電体層22がコートされている。誘電体層22上には、隣接するアドレス電極23の間に合わせて隔壁24が配設され、そして隣接する隔壁24の側面とその間の誘電体層22の上面には、單結晶粒子からなる一次粒子の平均粒径が3μm、全体として約3.6μmの（すなわち一次粒子の平均粒径に対する粗粒子の平均粒径比が1.2）の蛍光体粒子からなる赤色（R）、緑色（G）、青色（B）の何れかに対応する蛍光体層25～27が形成されている。前記蛍光体粒子は不規則の特徴として、過度な粉碎工程を回避して作製されているため、粒子表面の結晶性が從来より向上されている。

【0036】フロントパネル10とバックパネル20は、アドレス電極23と表示電極12、13の互いの長手方向が直交するように対向させつつ、両パネル10、20の外周縁部に接着し封止されている。そして前記両パネル10、20の間にXeを含む放電ガス（封入ガス）が所定の圧力（従来は通常300～500 Torr程度）で封入され、隣接する隔壁24間が放電空間28となり、隣り合う一对の表示電極12、13と1本のアドレス電極23が放電空間28を挟んで交叉する領域が、画像表示にかかるセル（不図示）となる。PDP駆動時には各セルにおいて、アドレス電極23と表示電極12、13のいずれかの間に放電が開始され、一对の表示電極12、13同士でのクローズ放電によって短波長の紫外線（Xe共鳴線、波長約147nm）が発生し、蛍光体層25～27が発光して画像表示がなされる。

【0037】ここにおいて、本PDPの主な特徴は蛍光体層25～27にある。すなわち蛍光体層25～27を構成する蛍光体粒子の粒径のばらつきが従来より揃っているため、蛍光体層中ににおける充填率が改善されている。また、蛍光体粒子の粒径が単結晶粒子である一次粒子の平均粒径を基準として調整されているため、結晶性が損なわれることなく保たれており、蛍光体層25～27の発光効率が従来より高く改善されている。

【0038】以上の構成を有する本PDPによれば、全体として平均粒径が約3.6μmの蛍光体粒子からなる蛍光体層25～27が、電放空間28を発した紫外線を受けて発光発光する。この螢光発光は、粒子表面の結晶性が従来より維持された蛍光体粒子によって、効率よくフロントパネル10側から取り出される。したがってパネル輝度が向上し、良好な表示性能が得られることとなる。

【0039】このようなPDPは以下の各製造工程により製造したものである。

### 1. フロントバルブの作動

フロントパネル 10は、フロントパネルガラス 11上に表示電極 12、13を形成し、その上に誘電体層 14で覆い、更に誘電体層 14の表面に保護層 15を形成することによって作製する。

【0040】本実施の形態では、表示電極1、2、3は銀電極であって、銀電極用のペーストをスクリーン印刷した後に焼成する方法で形成する。また、誘導体層14の組成は、酸化鉛(  $PbO$  ) 70wt%、酸化ホウ素(  $B_2O_3$  ) 15wt%、酸化ケイ素(  $SiO_2$  ) 15wt%で、約2μmであって、スクリーン印刷法と焼成によって、約20μmの膜厚に形成される。次に上記の誘導体層14上にCVD法(化学蒸着法)にて1.0 μmの酰胺マグネシウム(  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  )の保護層15を形成する。

#### 【2.2.4.1.1.3】各ノードにおける操作

「0041」2.ハッピーブルズ20万枚  
バブルガムラグス21上に銀電極用のペーストをスクリーン印刷し、その後焼成する方法によってアフレス電極23を形成する。その上にスクリーン印刷法と焼成によってT1-O<sub>2</sub>粒子と誘電体セラミクスからなる誘電体膜22と、同じくスクリーン印刷をくり返し行なった後焼成することにより得られたガラス製の隔壁24を所定のヒッチで接続する。

【0042】これらの隔壁24に挟まれた各空間内に、前述した赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体を含む複数の光色インクのいずれかを塗布することによって、厚さ約30μmの蛍光層25～27を形成する。蛍光体インクの塗布法には、例えばメニスカス法と称される懸滴式からエヌースマス（表面張力による架橋）を形成しながら蛍光体インクを吐出する方法がある。この方法は蛍光体インクを目的の領域に均一に塗布するのに好都合である。

ある。スヌーカー部は、以下に詳説する。  
**[0043]** 蛍光体インクは、蛍光体とバインダー（コチルセルロース）および有機溶剤 ( $\alpha$ -ターピネオール) を 4 : 5 : 2.5 の重量比で混合したものを用いる。この蛍光体インクをタンク（不図示）に入れ、当タンクに連結したノズル（先端径 8  $\mu\text{m}$ ）の先端を隔壁 24 の間に合わせる。そしてこのノズルを、誘電膜 22 から 1.0  $\mu\text{m}$  の距離を保ちつつ、隔壁 24 の長手方向に沿って、速度 50 mm/s で走査しながら圧力 0.5 kg f/cm<sup>2</sup> で螢光体インクを吐出することに

より、ノズルと隔壁24との間、もしくはノズルと誘電体膜22の表面との間に蛍光体インクのメニスカスを形成しながら塗布する。

[0044]なお蛍光体の塗布方法として、従来の印刷法や、感光性樹脂を用いたフォトフィルム法やフォトペースト法を行っても同様の効果が得られた。蛍光体インクの塗布後、最大温度520°Cで2時間プロファイルの焼成を行うことによって蛍光体層25～27が形成される。なお、ここでPDPを、従来のNTSC仕様として作製してもよいが、4.0インチカラースクリーンのビジョナリペリのサイズに合わせるために、隔壁の高さを0.1～0.15mm、隔壁ピッチを0.15～0.3mmとする必要がある。また蛍光体層25～27の厚みを5～50μmとする必要がある。

### 【0045】3. パネルの張り合わせによるPDPの作製

次に、フロントパネル10の表示電極12、13とバックパネル20のアドレス電極23が直交するように、フロントパネル10とバックパネル20とを封着用ガラスを用いて張り合せる。そして隔壁24で仕切られた放電空間28内を高真空に排気した後、所定の組成の放電ガスを所定の圧力で封入してPDPを完成する。

【0046】なお本PDPでは、放電ガスにおけるNeの含有量を9.5体積%、Xeの含有量を5体積%とし、封入圧力を500~800 Torrの範囲に設定した。(実験)本発明による効果を確認するため、前述の青色

萤光体 ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ : Eu)、赤色萤光体  
( $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3$ : Eu)、绿色萤光体 ( $\text{Zn}_2\text{Si}$

O<sub>4</sub>: Mn) の各色蛍光体を実施の形態 1 の製造方法により合成した。そして得られた粗粒子状態の各色蛍光体中の一次粒子の平均粒径と、解砕工程により調整した最終的な蛍光体の平均粒径がそれぞれ異なるものを用意した。これらの蛍光体を蛍光体層に用いた PDP を実施例

【0047】ここで、青色蛍光体 ( $BaMgAl_2O_6$ )

10.017: E (U) は本邦では八角板の表面からなる粒子であるが、以下の製造方法により球状粒子として作製し、これを青色蛍光体層に用いたPDPを実施例8とした。ここでいう「球状粒子」とは、例えば粒子の径比(長軸径/短軸径)が0.9以上1.0以下として定義されるものである。

〔0048〕以下に特開昭62-201989号公報に記載されている方法に基づいた、青色蛍光体(  $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu$  )の球状粒子の製造方法を説明する。  
 <青色蛍光体(  $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu$  )球状粒子の

#### 製造方法>

#### 2-a. 荧光体材料混合工程

まず炭酸バリウム ( $BaCO_3$ )、炭酸マグネシウム ( $MgCO_3$ )、酸化アルミニウム ( $\alpha-Al_2O_3$ ) を

Ba、Mg、Alの原子比が1:1:10になるように

混合する。次に、この混合物に所定量の酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ ) を添加し、適量のフラックス (媒溶剤、 $AIF_3$ ) と共にポールミルで混合する。

【0049】2-b. プラズマ蒸発乾固工程  
プラズマ発生装置 (タフター社製モデル56プラズマトーチ) を用い、キャリアガス:  $N_2$  ( $3\text{ kg}/\text{m}^3$ )、蛍光体吐出量 ( $100\text{ g}/\text{min}$ )、プラズマ発生出力  $200\text{ kW}$  の条件下に設定しつつ、上記混合物を円筒型の反応管内で自由落させながらプラズマ蒸発乾固させる。

【0050】このような製造方法により、球状粒子からなり、かつ一次粒子を含む粗粒子状態の蛍光体が得られる。この蛍光体について実施の形態1の1-b～1-e に相当する工程を行い、当該粗粒子状態の蛍光体に含まれる一次粒子の平均粒径に対し、同等もしくは一定レベルまで近い平均粒径を有する球状粒子の蛍光体を得る。\*

#### 蛍光体の平均粒径と PDP の輝度の関係

| パネル  | 空気透過法による平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | コルタカウンタ法によると平均粒径①* ( $\mu\text{m}$ ) | コルタカウンタ法によると平均粒径②** ( $\mu\text{m}$ ) | 平均粒径比** | PDP の輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) |
|------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------|------------------------------------|
| 実施例1 | 2.5                            | 4.0                                  | 3.5                                   | 1.40    | 360                                |
| 実施例2 | 2.5                            | 4.0                                  | 2.9                                   | 1.16    | 375                                |
| 実施例3 | 2.5                            | 4.0                                  | 2.7                                   | 1.08    | 400                                |
| 実施例4 | 2.5                            | 4.0                                  | 2.5                                   | 1.00    | 405                                |
| 実施例5 | 5.0                            | 8.0                                  | 5.3                                   | 1.06    | 355                                |
| 実施例6 | 3.5                            | 5.8                                  | 3.8                                   | 1.09    | 385                                |
| 実施例7 | 1.5                            | 3.0                                  | 1.6                                   | 1.07    | 420                                |
| 実施例8 | 2.5                            | 4.0                                  | 2.7                                   | 1.08    | 410                                |
| 比較例  | 2.5                            | 4.0                                  | 4.0                                   | 1.60    | 350                                |

\*1: 解碎工程前の測定値

\*2: 最終解碎工程後の測定値

\*3: コルタカウンタ法による平均粒径③ / 空気透過法による平均粒径

【0054】当表より、まず一次粒子の平均粒径が同一 ( $2.5\mu\text{m}$ ) の実施例1～4と比較例の PDP の輝度を比較すると、平均粒径比 (コルタカウンタ法による平均粒径③ / 最終解碎工程後の蛍光体粒子全体の平均粒径) / 空気透過法による平均粒径 (一次粒径) が小さいほど輝度が向上するのがわかる。これは、二次粒子の凝聚度合いを小さく規定することにより、結晶性が損なわれることなく充填率を向上できることを示唆している。つまり解碎工程により、蛍光体粒子の粒径が縮んで蛍光体層の充填率が向上し、蛍光体層から発せられる蛍光発光の反射率が改善されたことを裏付けるものと考えられる。なお、コルタカウンタ法による平均粒径③と空気透過法による平均粒径から (例えば実施例1～4)、解碎工程前の粒径に関係なく、要は空気透過法による平均粒径に近づけて蛍光体粒子に解碎工程を行えば、パネル輝度が良好になることが観察される。

【0055】また実施例1～7を全部に比較すると、※50

\*ここでは球状粒子の一次粒子の平均粒径を  $2.5\mu\text{m}$  とし、解碎工程により最終的な蛍光体粒子全体の平均粒径が  $2.7\mu\text{m}$  となるように調整した。

【0051】また、解碎工程前の粗粒子状態の平均粒径が  $4\mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒径が  $2.5\mu\text{m}$  の蛍光体をそのまま蛍光体層に用いた PDP を比較例とした。なお各実施例1～8および比較例の PDP は、測定にあたって各 PDP を放電維持電圧が  $150\text{ V}$ 、周波数が  $30\text{ kHz}$  の放電条件で稼働させて行った。このとき各 PDP は白バランスが取れるように設定し、全面白色点灯とした。

【0052】これらの実施例1～8と比較例について、蛍光体の平均粒径とパネル輝度などの関係をまとめた。この結果を以下の表1に記載する。

#### 【0053】

#### 【表1】

※平均粒径比が1に近く、しかも一次粒子の平均粒径が小さいほどパネル輝度の向上が顕著であることがわかる (例えば実施例4の PDP)。これは粒径が小さいほど蛍光体層中の蛍光体粒子数が増加して充填率が上がり、蛍光体層内への無駄な蛍光発光の乱反射が抑制され、その分蛍光体層の反射率が改善されるためと考えられる。

【0056】これらの実施例1～7から、おおよそ平均粒径比が1以上1.5倍以下程度の範囲なら本発明の一定の効果が得られると思われるが、より詳しくは実施例2～4のように、平均粒径比が大体1以上で1.2倍以下程度の範囲がよい。本実験の結果からはさらに実施例4のように、平均粒径比を1以上1.1程度、もしくは平均粒径比内外は1程度 (1以上1.1未満) とするのが最適であると言える。

【0057】一方、表1にまとめた実験結果から、本発明の効果を空気透過法による平均粒径 (一次粒子の平均粒径) に観点を置けば次のようにまとめられる。すなわち

ち実施例5のように、従来より一般的な蛍光体の平均粒径とされている $5\mu\text{m}$ 付近に一次粒子の平均粒径があれば、本発明の一応の効果は得られるものと類推できるが、より好ましい値は $3\mu\text{m}$ 台（実施例6）であり、さらに $2\mu\text{m}$ 台（実施例1～4、7、8）になると効果が顕著である。そして、一次粒子の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 程度に小さくなれば、最も優れたパネル輝度が得られるようになる（実施例7）。

【0058】統一して、平均粒径比が同一（2.5）で青色蛍光体粒子の形状が六角板状と球状という性質のみが異なる実施例3と8を比較すると、球状粒子（実施例8）の方がパネル輝度を優れることがわかる。これにより、一次粒子の平均粒径に基づいて蛍光体粒子全体の平均粒径を調整するといった本発明に、さらに蛍光体を球状粒子に形成する工夫を加えると、蛍光体層の充填率とパネル輝度を向上させると効果を高められることが分かってた。

【0059】なお、実施の形態および実施例では交流面放電型PDPの例について示したが、本発明はこれに限定せず、対向放電型など他のPDPにも適用が可能である。また蛍光体もPDPの蛍光体層にのみ限定するものではなく、蛍光灯や、例えば蛍光体を透明の板体全面に塗布して紫外線発光させるライテープルなどに適用してもよい。

【0060】さらに実施の形態1では、図1のフロー図に基づき $1 \rightarrow c \rightarrow 1 \rightarrow d \cdots$ のサイクルを行う例を示したが、このうち $1 \rightarrow e$ の解説工程の強度設定を工夫して、これを一度で行ってよい。ただし、この場合も解説工程が設定通りに行われたかを後に検査するのが望ましい。

#### 【0061】

【発明の効果】以上のように本発明の蛍光体の製造方法は、粗粒子状態の蛍光体を合成する合成ステップと、合成した粗粒子状態の蛍光体の平均粒径を空気透過法にて測定する第一の測定ステップと、合成した粗粒子状態の蛍光体の平均粒径をコルタカウンタ法にて測定する第二の測定ステップと、前記第二の測定ステップにおける

測定値が、前記第一の測定ステップにおける測定値に対して同値以上1.5倍以内の範囲に収まらない場合に、第二の測定ステップ後に前記範囲に収まるように粗粒子状態の蛍光体を解碎する解碎ステップとを経ることを特徴とする。これにより本発明は従来の蛍光体よりも粒径が均一で、かつ結晶性が良好に保持され、優れた発光効率を有する蛍光体を製造することが可能である。

【0062】また、本発明の蛍光体は一次粒子（単結晶粒子）を基準に平均粒径を調整するので、小粒子化しても結晶性が維持され、良好な発光強度を有している。したがって、この蛍光体を蛍光体膜として、PDPなどの蛍光体層に用いれば、その充填率を向上させるとともに反射効率を改善することが可能となり、ハイビジョン並の微細セル構成を有するPDPであっても、優れた輝度および発光効率のPDPが実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1の蛍光体の製造工程のフロー図である。

【図2】本発明の一適用例である交流面放電型PDPの構成を示す部分断面斜視図である。

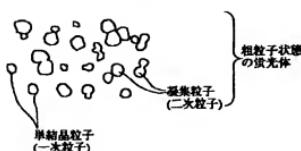
【図3】凝聚粒子（二次粒子）を含む粗粒子状態の蛍光体の様子を示す図である。

【図4】凝聚粒子（二次粒子）を解碎処理した後の蛍光体の様子を示す図である。

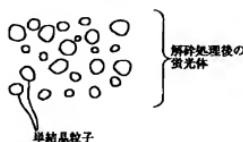
#### 【符号の説明】

- |         |             |
|---------|-------------|
| 1.0     | フロントパネル     |
| 1.1     | フロントパネルガラス  |
| 1.2、1.3 | 表示電極        |
| 1.4     | 誘電体保護層（MgO） |
| 30      | 1.5 保護層     |
| 20      | バックパネル      |
| 21      | バックパネルガラス   |
| 22      | 誘電体膜        |
| 23      | アドレス電極      |
| 24      | 隔壁          |
| 25～27   | 蛍光体層        |
| 28      | 放電空間        |

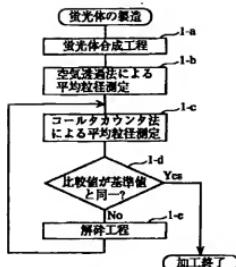
【図3】



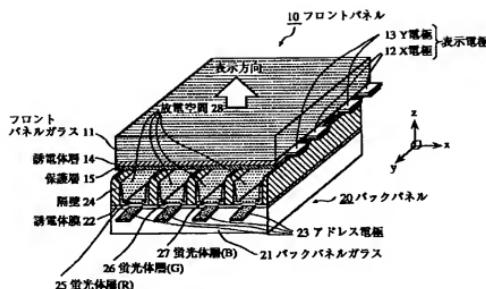
【図4】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7  
H01J 11/02

識別記号

F I  
H01J 11/02

マーク(参考)

B

Fターム(参考) 4H001 XA05 XA08 XA12 XA13 XA14  
 XA30 XA39 XA56 XA64 YA25  
 YA63  
 5C028 FF16 HH14  
 5C040 FA01 GA03 GB02 GG07 GG09  
 JA40 MA03 MA24